

PAT-NO: JP402064159A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02064159 A

TITLE: POLYPHENYLENE SULFIDE RESIN  
COMPOSITION

PUBN-DATE: March 5, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ADACHI, TSUNEYUKI

NAGANO, SHIGEAKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DAINIPPON INK & CHEM INC

N/A

APPL-NO: JP63215627

APPL-DATE: August 30, 1988

INT-CL (IPC): C08L081/02, C08K005/10 , C08K007/02

US-CL-CURRENT: 524/277

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-64159

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 L 81/02  
C 08 K 5/10  
7/02

識別記号

L R G

庁内整理番号

8830-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-215627

⑰ 出 願 昭63(1988)8月30日

⑱ 発 明 者 足 立 恒 行 奈良県奈良市六条緑町3-8-13

⑲ 発 明 者 永 野 繁 明 大阪府泉大津市東助松町3-3-31

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1) ポリフェニレンサルファイド樹脂に離型剤として脂肪酸と一価アルコールとから成る下記(a)~(d)より選ばれた天然ワックスを添加してなるポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

(a) キャンデリラワックス

(b) カルナウバワックス

(c) ミツロウ

(d) ライスワックス

2) ポリフェニレンサルファイド樹脂100重量部に対し天然ワックスを0.05~3重量部含有してなる請求項第1項の樹脂組成物。

3) 請求項第1項のポリフェニレンサルファイド樹脂組成物、繊維状強化材および/または他の無機質充てん材とから成る強化ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

本発明は、成形加工性の優れたポリフェニレンサルファイド樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、ポリフェニレンサルファイドに離型剤として特定のワックスを少量配合することに依って、射出成形加工時に於て、成形品の金型からの型離れ性(以下離型性と云う)が飛躍的に向上し、成形加工時間の短縮化を実現したポリフェニレンサルファイド樹脂組成物に関するものである。

## 「従来技術及び発明が解決しようとする課題」

ポリフェニレンサルファイド樹脂(以下、PPSと略す)は高い耐熱性、耐薬品性、寸法安定性、難燃性を有している。更にガラス繊維、カーボン繊維などの強化材或いは炭酸カルシウム、マイカ等をはじめとする無機質充てん材を配合することに依って高度な機械的性質を発揮することが知られており、電子機器、家電機器、自動車電装部品、を中心とする機能性機械部品といった部品に広く

使用されている。

PPSのこれら部品は射出成形と称される加工法に依って主として生産されている。射出成形の最大の利点は、短時間の内に同一の形状の成形品を極めて大量に生産可能な点にある。射出成形のサイクルは、①射出時間（金型への熔融樹脂の充てん時間＋樹脂の固化時間）、②冷却時間（金型内で固化後、③の離型工程に耐える剛性、強度となるのに必要な時間）、③離型時間（金型を開き、突出ピン等に依り成形品を取り出すに必要な時間）から主として構成されている。

しかしながら、PPS樹脂は一般には離型性が悪い樹脂と言われている。その原因は、種々考えられるが、主なものとして①金属との密着性が高い、②成形収縮率が比較的小さい等があげられる。かかる欠点が災いしてPPS樹脂の成形に際しては、樹脂の収縮が充分で、かつ高い突出力（離型抵抗）に耐えるだけの強度、剛性になる迄の充分な冷却時間が必要であり、結果としてPPSは離型性が悪く、かつ成形サイクルが比較的長いエンジニアリ

ングプラスチックとして認識されている。

又、金型キャビティーの抜き勾配が小さい場合、キャビティー内の金型の面粗度が大きい場合又キャビティーの形状が複雑な場合は、離型突出し工程に於て極めて大きい離型抵抗が成形品に作用し、成形品に突出ピンの跡が残るか、あるいは、極端な場合には突出ピンが成形品をつき破り成形不可能な事態さえ生じる。

更には、冷却時間が比較的短い場合には、キャビティー内の成形品が充分な強度、剛性を有する迄に樹脂の温度が低下しておらず、大きな離型抵抗に耐えることが出来ず、突出ピンが成形品をつき破るといった場合が多い。

以上のように、PPS樹脂自体、金型との密着性が高く、かつ、成形収縮率が小さいという特性によって金型離型性が悪いという成形加工上重大な欠点を有している。このような離型性の欠点を改良する為の方策として金型キャビティーへのシリコンオイルのスプレー、ステアリン酸亜鉛等をPPS樹脂ペレット表面に微量付着させ、外部離型

剤としての効果を期待するもの、PPS樹脂ペレット製造時にシリコンオイル、ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末等を少量添加し、内部離型剤としての効果をねらった対策が構じられている。

しかしながら、上記の離型性の対策としてキャビティーへのシリコンオイルのスプレー等は離型効果には極めて優れる反面、数ショットに1回以上のスプレーを実施する必要がある。又、成形品にウェルド部がある場合、シリコンオイルがウェルド部に集まり、PPSの弱点であるウェルド強度の低下を倍加する。更には、成形品が電気、電子部品に使用される場合には付着したシリコンオイルによる電気接点障害を生じる恐れがある等数々の不都合が指摘されている。

又、ステアリン酸亜鉛等の金属石ケン類の外部添加は離型改良効果がPPS樹脂に対してはあまり見られない。

更には、シリコンオイル、ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末等の内部離型剤としての効果はある程度期待できるが、シリコンオイルは上述の様

に電気接点障害という欠点を有する。又、ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末については、PPS樹脂中に、多量に添加しなければ離型改良効果は現れないという欠点を有する。

「課題を解決するための手段」

発明者らは、鋭意研究の結果、PPSに微量の脂肪酸と一価アルコールとから成る特定の天然ワックスを添加することに依り、PPSの重大欠点である射出成形工程に於る離型性の改良を達成できることを見出した。この離型性の改良程度は、離型剤としての上記天然ワックスを含まない場合に比べて約1/10の極めて小さな離型力でキャビティーから成形品が得られると言ったすばらしいものであるだけでなく、成形工程に於る冷却時間の短縮化を實現すると共に機械的強度、電気的性能等が低下しない好ましい効果を有することが判った。

即ち、本発明は、基本的に、PPS樹脂及び離型剤としてキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ミツロウ、ライスワックスから選ばれる脂

脂肪酸と一価アルコールとから成る天然ワックスとから成り、又、エンジニアリングプラスチックとしての耐熱性、強度、剛性を付与させるため、上記天然ワックスを含有するPPS樹脂組成物に繊維状強化材、好ましくはガラス繊維、カーボン繊維および／又は他の無機質充填材を添加して成る強化PPS樹脂組成物も包含する。

本発明に於いて使用される離型剤としての天然ワックス、即ち天然エステルは脂肪酸と一価アルコールとから構成されており、通常天然ワックスとしてキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、モンタンロウ等の植物性のもの、ミツロウ、鯨ロウ、羊毛ロウ等の動物性のものが存するが、キャンデリラワックス (Candelilla Wax)、カルナウバワックス (Carnauba Wax)、ライスワックス (Rice Wax)、ミツロウ (Bees Wax) の四種が効果が極めて著しい為、使用される。また、PPS樹脂に対するかかる天然ワックスの添加量としては、PPS樹脂100重量部に対し0.05～3重量部が好ましく、その

量が0.05重量部未満では離型効果はあまり期待できない。一方、その量が3重量部を超すと、PPS樹脂の機械的性能低下が著しくなる。より好ましい量は、0.1～1重量部である。尚、上記天然ワックスとしては不純物を除去した精製品が向上した耐熱性を示すため好適である。

本発明に使用するPPS樹脂は一般式  $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S—}$

で示される構成単位を90モル%以上含むものが好ましく、その量が90モル%未満ではすぐれた特性の組成物は得難い。このポリマーの重合方法としては、p-ジクロロベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの存在化で重合させる方法、極性溶媒中で硫化ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムと水酸化ナトリウム又は硫化水素と水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方法、p-クロロチオフェノールの自己縮合などがあげられるが、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンを反応させる方

法が適当である。この時に重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加することは好ましい方法である。共重合成分として50モル%未満であればメタ結合 ( $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S—}$ )、エーテル結合

( $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—O—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S—}$ )、スルホン結合

( $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—SO—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S—}$ )、ビフェニル結合

( $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S—}$ )、置換フェニルスルフィド結

合 ( $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S—}$ 、ここでRはアルキル、ニトロ、

フェニル、アルコキシ基を示す)、3官能フェニ

ルスルフィド結合 ( $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S—}$ ) などを含有して

いてもポリマーの結晶性、

に大きく影響しない範囲でかまわないが好ましくは共重合成分は40モル%以下がよい。特に3官能性以上のフェニル、ビフェニル、ナフチルスル

フィド結合などを共重合に選ぶ場合は3モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下がよい。

かかるPPS樹脂は一般的な製造法、例えば(1)ヘロゲン置換芳香族化合物と硫化アルカリとの反応 (米国特許第2513188号明細書、特公昭44-27671号および特公昭45-3368号参照)(2)チオフェノール類のアルカリ触媒又は銅塩等の共存下における縮合反応 (米国特許第3274165号、英国特許第1160660号参照)(3)芳香族化合物を塩化硫黄とのルイス酸触媒共存下に於ける縮合反応 (特公昭46-27255号、ペルマー特許第29437号参照)等により合成されるものであり、目的に応じ任意に選択し得る。

本発明組成物には繊維状強化材、好ましくはガラス繊維およびカーボン繊維および／又は他の無機質充填材を添加することができる。

使用され得るガラス繊維としては、素線直径5～20μmの無アルカリガラス繊維の表面にシランカップリング剤処理及び集束のためのバインダーと呼ばれる有機物で処理され、長さ3～6mmに

カットされた状態のものが好ましい。又、カーボン繊維としては、ポリアクリロニトリル系、ビッチ系のいずれも使用出来、通常、繊維直径5~20 $\mu$ mで、エポキシ系樹脂、ナイロン系樹脂等で表面処理されたものもしくは非処理品が好ましい。

更に、他の無機充てん材としては、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、クレー、マイカ、ウォルストナイト、硫酸カルシウム、シリカ、ガラスビーズ、ミルドグラスファイバー、ミルドカーボンファイバー、酸化チタン、黒鉛、プロセスドミネラルファイバー、等が使用できる。

これら繊維状強化材及び他の無機充てん材の量的割合は、全樹脂組成物中20~70重量%である。尚、繊維状強化材と他の無機充てん材は、各各単独に使用も可能であるが、併用もできる。

さらに本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂、例えばポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリアリレート、テフロン樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリサルフォン、ポリアリールサルフォン、

ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂などの1種類以上を添加することができる。

PPS樹脂への天然ワックスの添加は、公知の方法で行うことができる。例えば、粉状又はペレット状のPPS樹脂と、粉状、フレーク状、カ粒状の天然ワックスを(必要に応じ、ガラス繊維等強化材及び/又は炭酸カルシウム等の他の無機充てん材と一緒にして)あらかじめドラムタンブラー等の混合機で機械的に均一混合し、スクリュース式の1軸又は2軸混練押出機にて、加熱、熔融、混練工程を経て冷却、ペレット化することにより行われる。

尚、本発明の組成物には本発明の目的を逸脱しない範囲で少量の着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、防錆剤、結晶核剤、有機シラン化合物等の改質剤を添加することができる。

#### 「実施例」

次いで、本発明を実施例を挙げて更に説明する。  
(実施例-1)

米国フィリップス石油株式会社より市販されている粉状のPPS樹脂；商品名ライトンP-4 59.5重量%、野田ワックス株式会社より市販されている顆粒状のキャンデリラワックス；商品名精製キャンデリラワックスA2 0.5重量%、および旭ファイバーグラス株式製のチョップドグラスファイバー；商品名グラスロンチョップドストランドCS-03-MA497 40重量%、合計10kgを、容量50Lのドラム式タンブラーに入れ、約1分間80rpmの速度で均一混合した。

上記混合物を65mm径、L/D=30ベント付の1軸押出機にてシリンダー温度320℃、スクリュース回転数100rpmの条件で混練の後、穴径φ4のダイスより吐出させ、空冷の後ストランドカッターにて長さ3mmのペレットを作成した。

東芝機械株式製の型締力50トンの射出成形機IS-50AM型に、外径φ30mm内径φ28mm長さ

10mm抜き勾配0.5°の筒型キャビティを有する金型を装着し、金型温度150℃、成形機シリンダー温度330℃、射出圧力800kgf/cm<sup>2</sup>、射出時間4秒、冷却時間15秒の条件で成形を行った。冷却工程終了後の型開き、突出工程に於て、直径φ1mmの3本の突出ピンの1本に装着された圧力センサー(スイス国KISTLER社製9221型圧力センサー)にて突出ピンに作用する離型力を測定した所、3.0kgfを示し、極めて小さい離型力で成形品を金型キャビティより取り出す事が可能であった。

#### (実施例-2)

実施例-1に於て、射出成形時の冷却時間を10秒、8秒、6秒と短縮した所、離型力は各々3.2kgf、3.5kgf、3.7kgfと何れも小さい離型力で成形品が得られた。

#### (実施例-3~6)

実施例1に於て天然エステルの種類と量を変えて実験した所、表-1に示す様にいずれも小さい離型力で成形品が得られた。

## (比較例-1)

実施例-1に於て、天然エステルを含まない系、すなわち、PPS樹脂；ライトンP-4 60重量多およびチップドグラスファイバー；CS-03-MA497 40重量多に変えて実施した所、離型力25kgfと極めて大きな値を示し、離型性が悪いことが明らかであった。

## (比較例-2)

比較例-1に於て、実施例-2と同様にして冷却時間を10秒、8秒、6秒にそれぞれ短縮した所、10秒では離型力33kgfを示し、かつ成形品に深さ200ミクロンの突出ピンの跡が残り、成形品として欠陥品であった。又、冷却時間が6秒及び8秒の場合、突出ピンが成形品に突きささり、離型が不可能であった。

## (比較例-3～5)

実施例-1に於て、離型剤として、①モンタン酸ワックス、②シリコンオイル（信越化学㈱KF96H）及び③ポリ四フッ化エチレン樹脂粉末にそれぞれ変えた所、離型力低下に効果が見られ

るものの、不充分であったり、成形品の外観を損じる結果を示した。

以上実施例、比較例につき、第1表にまとめた。

表 - 1

	実施例-1	同-2			同-3	同-4	同-5	同-6
組成								
PPS；ライトンP-4(重量多)	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	57.4	59.92
GF；CS-03-MA497( )	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
離型剤種類		キャンデリラワックス			密ろう①	ライスワックス②	ライスワックス②	カルナバワックス③
、(重量多)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.6	0.08
成形時の冷却時間(秒)	15	10	8	6	15	15	15	15
離型力(kgf)	3.0	3.2	3.5	3.7	2.9	3.2	1.5	9.5
成形品外観								
突出ピン跡深さ(ミクロン)	<5	<5	7	10	<5	<5	<5	9
(注)								

(注) ① 脱臭精製密ろう低酸(野田ワックス㈱)

② ライスワックスⅠ( )

③ 精製カルナバワックスⅠ( )

表 - 1 (続き)

	比較例 - 1	同 - 2			同 - 3	同 - 4	同 - 5
組 成							
PPS; ライトンP-4 (重量%)	60.0	60.0	60.0	60.0	59.5	59.5	59.5
GF; CS-03-MA497 ( )	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
離型剤種類	-	-	-	-	モンタン酸ワックス	シリコンオイル	ポリ四フッ化エチレン
・ (重量%)	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5
成形時の冷却時間 (秒)	15	10	8	6	15	15	15
離型力 (kgf)	25	33			16	12	19
成形品外観							
突出ピン跡深さ (ミクロン)	45	200	←離型→ 不能		36	43	60
(注)						成形品表面に シリコンがブ リード	

## 「発明の効果」

本発明の組成物は成形時の金型からの離型性に  
優れている。

手 続 補 正 書 (自発)

平成 1 年 4 月 5 日

特許庁長官 吉 田 文 敏 殿

## 1. 事件の表示

昭和 6 3 年特許願第 2 1 5 6 2 7 号

## 2. 発明の名称

ポリフェニレンサルファイド樹脂組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

## 4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京 (03) 272-4511 (大代表)

(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6.補正の内容

- (1) 明細書の第17頁の表1を別紙の如く訂正する。

以上

(別紙)

表 - 1

	実施例-1	同 - 2			同 - 3	同 - 4	同 - 5	同 - 6
組 成								
PPS: ライトンP-4 (重量%)	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	59.5	58.4	59.92
GF: CS-03-MA497 ( )	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
離型剤種類		キャンデリラワックス			密ろう <sup>①</sup>	ライスワックス <sup>②</sup>	ライスワックス <sup>②</sup>	カルナバワックス <sup>③</sup>
(重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.6	0.08
成形時の冷却時間 (秒)	15	10	8	6	15	15	15	15
離型力 (kgf)	3.0	3.2	3.5	3.7	2.9	3.2	1.5	9.5
成形品外観								
突出ピン跡深さ(ミクロン)	<5	<5	7	10	<5	<5	<5	9
(注)								

(注) ① 脱臭精製密ろう低酸(野田ワックス(株))

② ライスワックスⅠ( )

③ 精製カルナバワックスⅠ( )



## ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain the title composition excellent in releasability from a mold in the molding operation by incorporating a polyphenylene sulfide resin with a small amount of a specific natural wax, as a releasant, formed from fatty acid and monohydric alcohol.

**CONSTITUTION:** The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a polyphenylene sulfide resin containing  $\geq 90$ mol% of a unit of the formula with (B) as a releasant, 0.05-3 (pref. 0.1-1) pts.wt. of a natural wax selected from candelilla wax, carnauba wax and beeswax, formed from fatty acid and monohydric alcohol, and furthermore, if needed, (C) 20-70wt.% based on the whole resin composition, of a fibrous reinforcing material (pref. glass fiber or carbon fiber) and/or other inorganic filler (e.g., calcium carbonate, talc).

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

releasant  
0.05 pts. wt.  
of  
Candelilla  
- CARNAUBA WAX  
- BEESWAX